

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-305450

(43)Date of publication of application : 28.10.1992

(51)Int.Cl.

B32B 31/28

B32B 7/02

B32B 27/08

B32B 27/16

B32B 31/00

(21)Application number : 03-069899

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 02.04.1991

(72)Inventor : HAYAMA KAZUhide
HOSOKAWA NORITAKA
YAZAKI TAKAO
NORO MASATAKA

(54) METHOD FOR FORMING HARD COAT LAYER HAVING ANTI-FOGGING SURFACE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an anti-fogging hard coat layer having a hardly damaged surface and showing anti-fogging effect over a long period of time.

CONSTITUTION: An uncured ultraviolet curable resin developing hard coat properties upon curing and an ultraviolet curable resin having anti-fogging properties are successively laminated to the surface of a base material and these layers are irradiated with ultraviolet rays to be simultaneously cured to obtain an anti-fogging hard coat layer. When a film is used as the base material, an anti-fogging film is obtained. Therefore, by simultaneously curing two layers, a chemical bond is formed between both layers and a film having good lasting anti-fogging properties and hardly damaged is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

特開平4-305450

(43) 公開日 平成4年(1992)10月28日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 31/28		7141-4F		
7/02		7188-4F		
27/08		7258-4F		
27/16		6122-4F		
31/00		7141-4F		

審査請求 未請求 請求項の数5 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平3-69899	(71) 出願人	000006057 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成3年(1991)4月2日	(72) 発明者	葉山 和秀 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
		(72) 発明者	細川 範孝 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
		(72) 発明者	矢崎 高雄 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 曾我 道照 (外6名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 防曇性表面を有するハードコート層の形成方法

(57) 【要約】

【目的】 表面が傷付きにくく、且つ長期間にわたり防曇効果を有する防曇性ハードコート層を提供する。

【構成】 基材の表面に、硬化してハードコート性を発現する未硬化の紫外線硬化性樹脂およびさらにその上に防曇性を有する紫外線硬化性樹脂を積層し、これに紫外線を照射して2層を同時に硬化させることにより、防曇性ハードコート層が得られる。基材としてフィルムを使用するときは、防曇性フィルムが得られる。

【効果】 2層を同時に硬化させることにより、両層間に化学結合が形成され、持続性のよい防曇性を有し、且つ傷の付きにくいフィルムとなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材の表面に、硬化してハードコート性を発現する未硬化の紫外線硬化性樹脂およびさらにその上に防曇性を有する紫外線硬化性樹脂を積層し、これに紫外線を照射して2層を同時に硬化させることを特徴とする、防曇性表面を有するハードコート層の形成方法。

【請求項2】 基材が透明な合成樹脂フィルムである、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 硬化してハードコート性を発現する未硬化の紫外線硬化性樹脂が、分子内にアクリロイル基を少なくとも3個以上含む化合物を30重量%以上含有するものである、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】 防曇性を有する紫外線硬化性樹脂が、分子内に防曇効果を有する基およびアクリロイル基を少なくとも各々1個以上含む化合物を主体とするものである、請求項1または2に記載の方法。

【請求項5】 積層方法が、硬化してハードコート性を発現する未硬化の紫外線硬化性樹脂上に、透明フィルムに塗布した防曇性を有する紫外線硬化性樹脂層を積層し、これに紫外線を照射して2層を同時に硬化させた後、該フィルムを剥離することを特徴とする、請求項1ないし4のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、基材表面に防曇性を有するハードコート層を形成する方法に関するものである。とくに本発明は、防曇性フィルムおよびその製造方法に関するものである。さらに詳しくは本発明は、自動車窓ガラスの内側や鏡に貼り付けることにより、長期にわたり水滴の付着による曇りを防止でき、且つ傷の付きにくい防曇性フィルムおよびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術および課題】 ガラスや鏡、または合成樹脂フィルム等は、その表面温度が露点以下になると空気中の水蒸気はその表面に凝結して細かい水滴となって付着し、透明度が低下し、いわゆる曇り現象が起こる。そのため、例えば自動車の窓ガラスや風呂場に設置された鏡等は、付着した水滴を度々拭きとる必要がある。このような曇りの防止手段としては、これらの物体の表面を親水性にして、水との接触角を 0° に近くする方法があり、具体的には、これらの物体の表面に界面活性剤をスプレー塗布する方法があるが、防曇性の持続期間が短いという欠点がある。そこで、自動車の窓ガラスや鏡に防曇性を有する透明な合成樹脂フィルムを貼り付ける方法が提案された（特開昭55-130769）。この防曇性を有する透明な合成樹脂フィルムは、合成樹脂ベースに界面活性剤を混練したり（特開昭54-158477）、表面に界面活性剤を塗布して得られる（特開昭56-139955）が、防曇性の持続性はまだ十分ではなかった。このため、エチレ

ン性不飽和二重結合を有する界面活性剤や親水性モノマーを塗布または転写した後、このものに電子線を照射し、高分子量化することによる防曇性の持続性の向上が提案された（特開昭56-125435、同63-27840、同63-287577）。しかし、この方法を用いても、まだ表面層が脱落しやすく防曇効果が一時的とならざるを得ず、さらに表面を清掃しようとするとき表面に傷が付き易いという欠点がある。一方、合成樹脂表面の傷付き防止のため紫外線硬化型のハードコート剤を使用することが考えられるが、通常のハードコート剤は防曇性がなく、界面活性剤をハードコート層に練り込んでも十分な防曇性能が得られない。さらに、ハードコート層の上に界面活性剤を塗布したり、また紫外線硬化性界面活性剤を塗布後紫外線照射する方法が考えられるが、この方法でもハードコート層と防曇層との間になんら化学結合が存在しないため、表面層が脱落しやすく防曇効果は一時的とならざるを得ない。本発明は、上記のような従来の課題を解決し、防曇効果の持続性があり、且つ傷付きにくい防曇性表面を有するハードコート層を基材の表面に形成させる方法、とくに防曇性フィルムの製造方法を提供することを目的とするものである。

【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意検討の結果、上記のような従来の課題を解決することができた。すなわち本発明は、基材の表面に、硬化してハードコート性を発現する未硬化の紫外線硬化性樹脂およびさらにその上に防曇性を有する紫外線硬化性樹脂を積層し、これに紫外線を照射して2層を同時に硬化させることを特徴とする、防曇性表面を有するハードコート層の形成方法を提供するものであり、基材として合成樹脂フィルムを使用するときは、傷の付きにくい防曇性フィルムを製造することができる。

【0004】 以下に本発明をさらに詳細に説明する。

（硬化してハードコート性を発現する未硬化の紫外線硬化性樹脂） 本発明に使用する硬化してハードコート性を発現する未硬化の紫外線硬化性樹脂は、通常、分子内にアクリロイル基を少なくとも3個以上含む化合物を30重量%以上、好ましくは50～100重量%含有するものがよい。この紫外線硬化性樹脂に含有される分子内にアクリロイル基を3個以上含む化合物としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントテトラアクリレート、トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等のような多官能アクリレートや、グリシジル（メタ）アクリレートを含む共重合体へのアクリル酸付加体、（メタ）アクリル酸を含む共重合体へのグリシジルアクリレート付加体、水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルを含む共重合体への

ポリイソシアネートと水酸基含有アクリル酸エステル付加物の付加体等の(メタ)アクリル酸エステル共重合体の側鎖にアクリロイル基を有する化合物、スチレン・無水マレイン酸共重合体への水酸基含有アクリル酸エステルの付加体、アクリロイル基を3個以上有するアクリル系モノマーとピペラジンの付加重合体等のアクリル系ポリマー等が挙げられる。さらに、これら多官能アクリレートとアクリル系ポリマーの2種以上の混合物も用いることができる。これらの分子内にアクリロイル基を少なくとも3個以上含む化合物を30重量%以上含有することにより、ハードコート性が発現される。30重量%未満では、ハードコート性が十分ではなく傷の付き易いものとなる。

【0005】本発明に使用する硬化してハードコート性を発現する未硬化の紫外線硬化性樹脂には、分子内のアクリロイル基数が2個以下の化合物を70重量%以下の割合で配合することができる。例えば、テトラヒドロフルフリルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート等の単官能アクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート等の2官能アクリレート、ビスフェノールA型エポキシ樹脂へのアクリル酸付加物であるエポキシアクリレート、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のポリイソシアネートと、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、アジピン酸とエチレングリコールとの縮重合体等のポリオールとを反応させて得られるイソシアネートプレポリマーに、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等の水酸基含有アクリル酸エステルを付加させて得られるウレタンアクリレート等のアクリル系オリゴマー、およびこれらアクリロイル基数が2個以下の化合物を配合し、または配合しない紫外線硬化性樹脂に溶解するポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂等の熱可塑性樹脂等を挙げることができる。

【0006】(防曇性を有する紫外線硬化性樹脂)本発明で使用する防曇性を有する紫外線硬化性樹脂は、分子内に防曇効果を有する基およびアクリロイル基を少なくとも各々1個以上含む化合物を主体とするものである。防曇効果を有する基としては、例えばポリオキシエチレン基の非イオン系、カルボン酸塩の陰イオン系、4級アンモニウム塩の陽イオン系等が挙げられる。非イオン系

のポリオキシエチレン基とアクリロイル基を少なくとも各々1個以上含む化合物としては、例えばポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートとグリシジル(メタ)アクリレートを含む共重合体へのアクリル酸付加体、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートと(メタ)アクリル酸を含む共重合体へのグリシジルアクリレート付加体、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートと水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルを含む共重合体へのポリイソシアネートと水酸基含有アクリル酸エステル付加物の付加体等が挙げられる。

【0007】陰イオン系のカルボン酸塩とアクリロイル基を少なくとも各々1個以上含む化合物としては、例えば(メタ)アクリル酸を共重合成分に含む(メタ)アクリル酸エステル共重合体のカルボン酸の一部を、グリシジルアクリレート、または水酸基含有アクリル酸エステル、またはハロゲン化アクリル酸エステル(クロロメチルアクリレート、クロロエチルアクリレート、プロモブチルアクリレート等)と反応した後、残存するカルボキシル基の全部または一部を塩基(水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等)で中和した化合物や、スチレン・無水マレイン酸共重合体の酸無水物の一部を水酸基含有アクリル酸エステルと反応した後、残存するカルボキシル基の全部または一部を塩基で中和した化合物等が挙げられる。

【0008】陽イオン系の4級アンモニウム塩とアクリロイル基を少なくとも各々1個以上含む化合物としては、例えば3級窒素含有アクリル酸エステル(N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、アクリロイル基を3個以上有するアクリル系モノマーとピペラジンの付加重合体等)に、酸(塩酸、リン酸、蟻酸、酢酸等)およびエポキシ基含有化合物(グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル等)、または共有結合したハロゲン含有化合物(メチルクロライド、エチルクロライド、塩化アリル、クロロメチルスチレン、クロロメチル(メタ)アクリレート、クロロエチル(メタ)アクリレート、プロモブチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等)を反応した化合物、3級窒素含有化合物(N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノメチルスチレン等の3級窒素含有重合性単量体を共重合成分に含む共重合体、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、および前記3級窒素含有重合性単量体等)に、酸およびグリシジルアクリレート、またはハロゲン化アクリル酸エステ

ルを反応した化合物等が挙げられる。

【0009】(光重合開始剤およびその他の添加剤)次に、本発明の硬化してハードコート性を発現する未硬化の紫外線硬化性樹脂および防曇性を有する紫外線硬化性樹脂は、光重合開始剤を添加して用いられる。光重合開始剤としては、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン等が挙げられ、これらの光重合開始剤は2種以上を適宜に併用することもできる。光重合開始剤の使用量は、前記各紫外線硬化性樹脂100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは、1~5重量部である。

【0010】また、本発明の硬化してハードコート性を発現する未硬化の紫外線硬化性樹脂および防曇性を有する紫外線硬化性樹脂には、必要に応じて、例えば粘度を調整する目的で溶剤(例えば水、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、ジアセトンアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルカルピトール等のアルコール類、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、セロソルブアセテート等のエステル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族類等)も添加することができる。また、貯蔵時の熱による重合を禁止する目的で熱重合禁止剤(例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、p-tert-ブチルカテコール、フェノチアジン等)も添加することができる。さらに塗膜物性を改良する目的で、紫外線吸収剤(例えばベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤)、紫外線安定剤(例えばヒンダードアミン系紫外線安定剤)、酸化防止剤(例えばヒンダードフェノール系酸化防止剤)も添加でき、同じく塗膜物性の改良のため、ブロッキング防止剤、スリッパ剤、レベリング剤等のこの種の紫外線硬化性樹脂に配合される種々の添加剤も配合することができる。

【0011】(積層)本発明に使用する硬化してハードコート性を発現する未硬化の紫外線硬化性樹脂は、基材の表面、通常、ポリエチレン、ポリプロピレン、(メタ)アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂等の透明なフィルムまたはシート上に、目的に応じ1~50μmの厚みに塗布される。この硬化してハードコート性を発現する未硬化の紫外線硬化性樹脂上に、0.01~5μmの厚みの防曇性を有する紫外線硬化性樹脂を、塗布または転写して積層する。転写法により積層する場合は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエ

テル、ポリカーボネート等の紫外線が透過する厚さ10~200μmの透明なフィルム(支持フィルム)に塗布した防曇性を有する紫外線硬化性樹脂層を積層して行う。各々の紫外線硬化性樹脂組成物の塗布は、エアナイフコート、ブレードコート、バーコート、グラビアコート、カーテンコート、ロールコート等の均一かつ平滑に塗工できる塗工機械で行えばよく、塗工後、溶剤は加熱乾燥することにより除去される。得られた積層体に、キセノンランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、カーボンアーク灯、タングステンランプ等のランプを用い紫外線を照射することにより、2層が同時に紫外線硬化し2層間に化学結合が形成され、持続性のよい防曇性を有し、且つ傷の付きにくい紫外線硬化樹脂が得られる。転写法を用いる場合は、得られた積層体に、そのまま支持フィルムの裏面より紫外線を照射して硬化させた後、該フィルムを剥離する方法が好ましい。硬化後支持フィルムが剥離しにくい場合は、シリコン樹脂やフッ素樹脂のような離型剤を塗ったフィルムを用いることができる。

【0012】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、例中の部および%は、重量部および重量%をそれぞれ意味する。

実施例 1

(硬化してハードコート性を発現する未硬化の紫外線硬化性樹脂の調製)メチル(メタ)アクリレート70部、グリシジル(メタ)アクリレート30部、およびトルエン100部に、アゾビスイソプロチロニトリル0.3部を添加し、80℃で6時間重合反応を行い、メタアクリル酸エステル共重合体の50%トルエン溶液を得た。このもの100部にジベンタエリスリトールヘキサアクリレート50部、トルエン75部、ベンジルジメチルケタール2部を溶解混合し、紫外線硬化性樹脂(I)を得た。

(防曇性を有する紫外線硬化性樹脂の調製)次にスチレン・無水マレイン酸共重合体100部(無水マレイン酸として0.5モル)、ヒドロキシエチルアクリレート38.7部(0.33モル)、2-メチルイミダゾール0.4部、およびメチルイソブチルケトン150部を110℃で4時間反応を行った。これを水冷した後、水酸化カリウム37.3部(0.67モル)を水250部に溶解したものを滴下し、さらに40℃で3時間反応した。さらに減圧下60℃で水150部を添加しながらメチルイソブチルケトン150部を留去し、ベンジルジメチルケタール3部を加えた後、水/イソプロピルアルコール(1/1重量比)で10%に希釈し防曇性を有する紫外線硬化性樹脂(A)を得た。紫外線硬化性樹脂(I)を、透明な100μmのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗膜厚が10μmとなるように塗布し、80℃で2分間加熱乾燥した。次いでこの紫外線硬化性樹脂層の上に、防曇性を有

する紫外線硬化性樹脂(A)をバーコーターを用いて乾燥後の塗膜厚が $0.1\mu\text{m}$ となるように塗布し、 80°C で2分間加熱乾燥して紫外線硬化性樹脂を積層した。この積層した紫外線硬化性樹脂層に、出力 2kW 、出力密度 $80\text{W}/\text{cm}$ の高圧水銀灯を、試料通過方向と垂直に設置した照射装置を用い、光源下 9cm の位置でコンベアスピード $2\text{m}/\text{分}$ の条件で紫外線を照射して、積層した2層の紫外線硬化性樹脂を同時に硬化させた。この硬化した樹脂塗布面をタオル地の布で強く50回擦ったが、傷付きは認められなかった。また、この樹脂の防曇性を評価するために、水を入れたピーカーの上部を塗布面を下にしたフィルムで覆い、曇り促進のためにピーカーを 50°C の恒温水槽に入れ、水蒸気に基づく水滴の付着による曇りの状況を観察した。その結果、6カ月経過した後も曇りは認められなかった。

【0013】実施例2

メチルメタアクリレート90部、グリシジルメタアクリレート10部、およびトルエン105部に、アゾビスイソブチロニトリル0.3部を添加し、 80°C で6時間重合反応を行った。これを 110°C に昇温した後、アクリル酸5部、テトラメチルアンモニウムプロマイド0.5部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.05部を添加し、 110°C で6時間反応し、側鎖にアクリロイル基を有するメタアクリル酸エステル共重合体の50%トルエン溶液を得た。このもの100部にジベンタエリスリトールヘキサアクリレート25部、トルエン75部、ベンジルジメチルケタール2部を溶解混合し、紫外線硬化性樹脂(II)を得た。紫外線硬化性樹脂(II)を、コロナ放電処理した透明な $100\mu\text{m}$ のポリプロピレンフィルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗膜厚が $10\mu\text{m}$ となるように塗布し、 80°C で2分間加熱乾燥した。次いで実施例1で得られた防曇性を有する紫外線硬化性樹脂(A)を $20\mu\text{m}$ の透明なポリプロピレンフィルムにバーコーターを用いて、乾燥後の塗膜厚が $0.1\mu\text{m}$ となるように塗布し、 80°C で2分間加熱乾燥したものを前記紫外線硬化性樹脂層(II)に転写して積層した後、フィルムの裏面より実施例1と同様にして、紫外線を照射して、2層の紫外線硬化性樹脂を同時に硬化させた。次いで、 $20\mu\text{m}$ のポリプロピレンフィルムを剥離して得られた硬化塗膜について実施例1と同様にして表面傷付き性、および防曇性(6カ月後)について評価したところ、共に良好であった。

【0014】実施例3

ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート50部、ジベンタエリスリトールペンタアクリレート50部、ベンジルジメチルケタール3部を溶解混合して紫外線硬化性樹脂(III)を得た。次に、N,N-ジメチルアミノエチルメタアクリレート80部(0.51モル)、メチルメタアクリレート10部、シクロヘキシルメタアクリレート10部、およびイソプロピルアルコール100部に、ア

ゾビスイソブチロニトリル0.5部を添加し、 80°C で6時間重合反応を行った。これを水冷した後、36%塩酸15.5部(0.15モル)および水126部を滴下し、さらに 70°C でグリシジルアクリレート21.7部(0.15モル)を添加し、6時間反応を行った。このものにベンジルジメチルケタール4部を加えた後、水/イソプロピルアルコール(1/1重量比)で10%に希釈し、防曇性を有する紫外線硬化性樹脂(B)を得た。紫外線硬化性樹脂(III)を、コロナ放電処理した透明な $100\mu\text{m}$ の厚さのポリプロピレンフィルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗膜厚が $10\mu\text{m}$ となるように塗布した。次いで防曇性を有する紫外線硬化性樹脂(B)を $20\mu\text{m}$ の厚さの透明なポリプロピレンフィルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗膜厚が $0.2\mu\text{m}$ となるように塗布し、 80°C で2分間加熱乾燥したものを、前記紫外線硬化性樹脂層(III)に転写積層した後、フィルムの裏面より実施例1と同様に紫外線を照射して、2層の紫外線硬化性樹脂を同時に硬化させた。次いで、 $20\mu\text{m}$ のポリプロピレンフィルムを剥離して得られた硬化塗膜について、実施例1と同様にして表面傷付き性、および防曇性(6カ月後)について評価したところ、共に良好であった。以上の各実施例で得られたフィルムの樹脂硬化面を上にし、鏡に貼り合わせ、風呂場で使用したところ、6カ月後においても曇り現象および傷付きの認められない鏡が得られた。また、自動車の窓ガラスの内側に貼ったところ、6カ月後においても雨の日、冬季ともに窓に曇り現象が認められず、また傷付きも認められなかった。

【0015】比較例1

実施例1で得られた紫外線硬化性樹脂(I)を透明な $100\mu\text{m}$ のPETフィルムにバーコーターを用いて乾燥後の塗膜厚が $10\mu\text{m}$ となるように塗布し、 80°C で2分間加熱乾燥した後、紫外線を照射して紫外線硬化樹脂層を得た。この硬化層の上に、同じく実施例1で得られた防曇性を有する紫外線硬化性樹脂(A)をバーコーターを用いて乾燥後の塗膜厚が $0.1\mu\text{m}$ となるように塗布し、 80°C で2分間加熱乾燥した後、再度紫外線を照射して2層からなる紫外線硬化樹脂層を得た。次いで、得られた硬化塗膜について実施例1と同様にして表面傷付き性、および防曇性(6カ月後)について評価したところ、表面傷付き性は良好であったが、防曇性は、1カ月で著しく低下し効果を失った。

【0016】

【発明の効果】本発明は、硬化してハードコート性を発現する未硬化の紫外線硬化性樹脂層と防曇性を有する紫外線硬化性樹脂層とを同時に硬化させることにより、両層間に化学結合が形成されるために、持続性のよい防曇性を有し、且つ傷の付きにくい防曇性のハードコート層を基材上に形成することができる。また、基材として合成樹脂フィルムを使用するときは、傷の付きにくい防曇

性フィルムを提供することができる効果がある。

フロントページの続き

(72)発明者 野呂 正孝

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株
式会社四日市総合研究所内